

加熱/冷却系を用いた *h*-BN 上へのグラフェンの PMMA 乾式転写

PMMA dry transfer of graphene on *h*-BN substrates using heating/cooling system

東大¹, NIMS², JST-さきがけ³, ○ウワンノー ティーラユット¹, 谷口尚², 渡邊賢司², 長汐晃輔^{1,3}

Tokyo Univ.¹, NIMS², PRESTO-JST³ ○T. Uwanno¹, T. Taniguchi², K. Watanabe² and, K. Nagashio^{1,3}

E-mail: uwanno@ncd.t.u-tokyo.ac.jp

【緒言】 複層化デバイス作製手法として、デバイス表面の清浄性の観点から、ポリマー溶融プロセスを含む湿式転写よりも、乾式転写が望まれるがプロセスが煩雑な場合が多い。最近、PDMS に層状物質を機械的剥離法で転写し、位置合わせ装置で SiO₂ 上 *h*-BN に貼り合わせた後、ゆっくりと剥がすことで転写する簡便な乾式プロセスが報告された[1]。確かに、密着性が弱い PDMS を用いることで容易に再現できたものの、密着性の弱さ故、PDMS 上でデバイスサイズのグラフェンを得ることは非常に困難であることが分かった。一方、PMMA は密着性が良く、大型グラフェンを取得可能であるが、逆に乾式剥離が困難である。本研究では、ポリマーにおける粘性の温度依存性に着目し、PMMA を用いてグラフェンを *h*-BN 上に高温で貼り付けた後、低温で剥離することで乾式転写を試みた。

【実験方法】 酸素プラズマ処理 PMMA/PDMS/スライドガラス上にグラフェンを機械的剥離法で転写し、n⁺-Si/SiO₂ (90 nm) に *h*-BN を機械的剥離法で別途転写した。それぞれの基板を図 1 に示す位置合わせ装置に固定し、*h*-BN 基板側をセラミックヒーターもしくはペルチェ素子を用いて温度を -15°C~90°C の範囲で制御し、ステップモーターで高さを変えることで貼り合わせ、及び剥離を行った。PMMA から SiO₂ 上へ転写されたグラファイト薄膜の割合と、PMMA に拾い上げられた *h*-BN 薄膜の割合を数えることで密着性を調べた。

【結果及び考察】 -15~30°C の温度範囲で接触させた場合、SiO₂ と PMMA の密着性が悪く、100nm 程度の厚い *h*-BN フレークの周辺に、SiO₂ と接触していない PMMA の領域が観察された。一方、60~90°C の高温域での接触では、障害物があっても PMMA は SiO₂ と良く密着することが分かった。PMMA のガラス転移温度(T_g≈100°C)付近では、粘性が低下し異種材料との接触面積が増加し、密着性が強くなるためと考えられる。そこで、貼り合わせ時は常に 90°C まで加熱し、剥離時の温度を様々に変えた実験を行った。図 2 に示すように、PMMA/PDMS/スライドガラスを剥がす時点の温度が高いほど、PMMA から SiO₂ へ転写されるグラフェン及びグラファイトの割合が低くなり、逆に拾い上げられる *h*-BN の割合が高くなることが観察された。London の分散力で代表される分子間力は、温度の低下に伴い増加することから、分子間力の温度依存性では説明できない。これは PMMA が冷却により収縮し、異種材料との接触面積が減少し、密着性が弱くなるためと考えられる。密着性の温度依存性を参考に、ヒーター加熱により 60°C でグラフェンと *h*-BN を接触させた後、ペルチェ素子で 10°C まで冷やすことで PMMA とグラファイト及び *h*-BN との密着性を弱めて乾式剥離を行った結果、図 3 (a) に示すように、*h*-BN 上へグラファイトの乾式転写に成功した。また、本手法で転写されたグラファイト表面は、AFM によって殆ど PMMA 残渣が存在しないことがわかった(図 3(b))。本手法は、PDMS を除く、ガラス転移温度が室温以上にある様々なポリマー転写に有効であると期待できる。

【謝辞】 本研究の一部は科研費により助成を受けて行われました。ここに深く感謝致します。

【参考文献】 [1] Castellanos-Gomez, *et al.* 2D Materials 1, (2014), 011002.

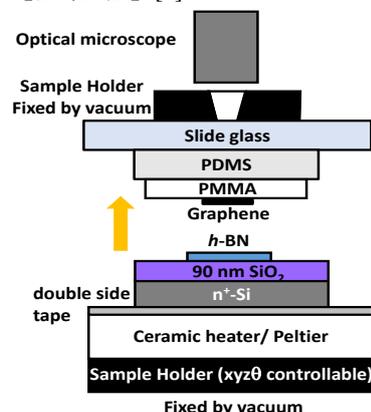


図1 位置合わせ装置の模式図

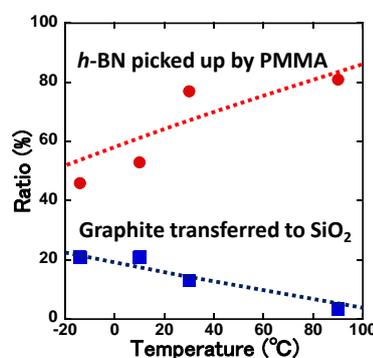


図2 剥がす時の温度と転写されたグラファイト及び、拾い上げられた *h*-BN の割合

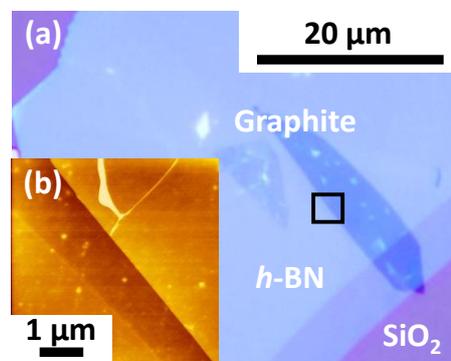


図3 (a) 乾式転写による *h*-BN 上グラファイト (b) (a) 中黒枠内の AFM 写真